

УДК 541.128.13

doi:10.20998/2413-4295.2018.16.28

СУМІСНЕ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТИЛАКРИЛАТУ ОКИСНЮВАЛЬНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ МЕТАНОЛУ З ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

І. І. ШПИРКА*, Р. В. НЕБЕСНИЙ, З. Г. ПІХ

кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»; м. Львів, УКРАЇНА
*email: iryna.i.shpyrka@lpnu.ua

АНОТАЦІЯ Досліджено процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в газовій фазі на каталізаторі $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--WO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$, модифікованому гідротермальним методом. Встановлено головні відмінності, між модифікованим та звичайним каталізатором (з аналогічним кількісним та якісним складом), які базуються на основних технологічних параметрах – селективності та виходу за акрилатами, а також конверсії вихідних речовин. Встановлено оптимальні умови здійснення процесу окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом.

Ключові слова: акрилова кислота; оцтова кислота; метанол; гетерогенний каталіз; окиснювальна конденсація.

COMPATIBLE OBTAINING ACRYLIC ACID AND METHYL ACRYLATE OXIDATIVE CONDENSATION OF METHANOL TO ACETIC ACID

I. SHPYRKA, R. NEBESNYI, Z. PIKH

Department of Technology of organic products, Lviv Polytechnic National University; Lviv, UKRAINE

ABSTRACT The purpose of the work was to investigate the effect of modification of the catalyst of oxidising condensation of methanol with acetic acid to acrylic acid. To achieve this goal, the following tasks must be accomplished: 1. Modify silica gel as a rigid skeleton of a heterogeneous catalyst by hydrothermal treatment. 2. To investigate the ability of the developed catalyst to intensify the process of acrylic acid production and to determine the optimal parameters of the process. 3. Establish dependence of selectivity, yields of acrylates and conversion of reagents from contact time, temperature and oxygen concentration. New catalyst with a modified nanoporous structure for the synthesis of acrylic acid by the oxidation condensation of methanol with acetic acid has been developed. A hydrothermal treatment of the silica gel KSKG brand was performed which was used to prepare catalytic system $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--WO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ with the atomic ratio of metal oxides B: P: (W: V) = 3: 1: 0.3, and (W: V) = 2:3. Catalyst was tested in the process of acrylic acid formation. The optimal conditions of synthesis and their influence on the basic technological parameters (acrylate selectivity and conversion of raw materials) were established. The optimal conditions for the production of acrylic acid with analysed catalyst are as follows: temperature - 400 °C, mixture of reagents $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_3\text{COOH} = 1.2:1$, oxygen concentration in the oxidant stream is 100% and contact time - 8 seconds. Comparing the results obtained with modified and unmodified catalysts, it has been proven that modification of the porous structure of catalyst carrier can significantly improve its catalytic properties during the oxidative condensation of acetic acid with methanol into acrylic acid and methyl acrylate.

Keywords: acrylic acid; acetic acid; methanol; heterogeneous catalysis; oxidation condensation.

Вступ

Акрилова кислота (АК) - це цінний продукт в галузі органічного синтезу і широко використовується у виробництві високоякісних фарб і лаків, органічного скла, як допоміжна речовина в текстильній промисловості, у виробництві суперабсорбентів, у медицині [1-6]. Світове виробництво АК становить понад 5 млн. тонн на рік, і, згідно досліджень, ринок акрилатних мономерів постійно зростає [7]. Одним з найперспективніших способів виробництва АК є альдольна конденсація оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА) [8]. Перевагами одержання АК методом альдольної конденсації є:

- розширення сировинної бази синтезу АК та можливість знизити залежність від нафтових джерел сировини;

- більш ефективне використання сировинних ресурсів, що досягається за рахунок вищої селективності утворення цільового продукту.

З метою диверсифікації сировинної бази доцільним було сумістити стадії окиснення метанолу до формальдегіду з процесом альдольної конденсації формальдегіду з ОК на одному каталізаторі в одному реакторі, де утворений внаслідок окиснення метанолу ФА далі реагуватиме з ОК з утворенням АК. В разі успіху такий крок створює перспективи зменшення кількості стадій виробництва АК [9].

Додатковою перевагою одержання АК сумісним окисненням та конденсацією порівняно з

двома незалежними процесами також є краща енергоефективність.

Процес одержання акрилової кислоти відповідним методом є досить привабливий з точки зору технології та економічних міркувань. З його впровадженням можливо вирішити ряд проблем, пов'язаних з використанням формаліну, який спричиняє накопичення небажаної води у реакційній системі. Можливо отримати цільовий продукт за спрощеною схемою. Проте існує вагома перешкода, яка полягає у створенні комерційно привабливого каталізатора. Оскільки перспективним є синтез акрилової кислоти за один прохід, каталізатор повинен бути придатний для окиснення метанолу до формальдегіду, який вступатиме у конденсацію з оцтовою кислотою.

Тому, з огляду на велику перспективність здійснення синтезу акрилатів методом конденсації, відомі каталітичні системи потребують подальшого глибокого вивчення та якісних модифікаційних змін структури і складу для вирішення існуючих проблем, що в свою чергу робить доцільними додаткові дослідження у цій області.

Аналіз останніх досліджень та постановка проблеми

З попередніх досліджень відомо, що каталітична система складу $B-P-W-V-O_x$ є ефективною у процесі одностадійного одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти.

Показано, що в процесі утворюється також інший цінний мономер – метилакрилат, який у промисловості одержують естерифікацією акрилової кислоти з метанолом в окремому реакторі.

Застосування розробленого каталізатора дозволяє одержувати акрилову кислоту та метилакрилат з сумарним виходом 30,4 % при сумарній селективності їх утворення 93,9 %. При рециркуляції непрореагованих речовин (оцтової кислоти та метилацетату) сумарний вихід акрилової кислоти та метилакрилату становитиме до 93,4 % [10].

Тому вирішено модифікувати каталізатор методом гідротермальної обробки носія для процесу окиснювальної конденсації ОК з метанолом до утворення АК.

Мета та завдання досліджень

Мета роботи - Встановити вплив гідротермальної обробки носія на ефективність у процесі окиснювальної конденсації ОК з метанолом до утворення АК.

У роботі передбачається вирішення таких завдань:

- дослідження ефективності модифікованої каталітичної системи у процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією оцтової кислоти з метанолом;

- дослідження впливу технологічних параметрів процесу, а саме час контакту, температуру, співвідношення реагентів та концентрацію кисню в реакційній суміші на ефективність розробленого каталізатора, тобто конверсію реагентів, селективність та вихід акрилатів.

Матеріали та методи досліджень

Для дослідження процесу окиснювальної конденсації ОК з М для одержання АК приготовлено каталітичні системи на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму. Спочатку носій, а саме силікагель марки КСКГ (з питомою поверхнею 600 м²/г), піддали гідротермальній обробці в газовій фазі при температурі 150 °С протягом 3 годин. На приготований носій наносили активну фазу каталізатора методом просочування. Атомне співвідношення компонентів в каталізаторі $B:P:(W+V)$ становить 3:1:0,3; атомне співвідношення $W:V = 2:3$. Каталітичні властивості досліджували в реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора, температуру змінювали в межах 300 – 400 °С з інтервалом 25 °С, а час контакту становив 8с.

Гідротермальна обробка вплинула на фізико-хімічні властивості досліджуваного каталізатора, а саме, збільшились питома площа поверхні та середній розмір пор від 9,7 до 12,6 нанометрів.

Результати досліджень та їх обговорення

На першому етапі роботи досліджено вплив часу контакту на селективність утворення та вихід цільових продуктів. Залежність селективності утворення акрилової кислоти від часу контакту зображено на рис. 1. Селективність утворення метилацетату при збільшенні часу контакту до 8 с., плавно зменшується, а вже при збільшенні часу контакту до 16 с. селективність утворення виходить на плато. Для АК селективність плавно збільшується при збільшенні часу контакту від 4 с. до 8 с. і становить понад 21%. Селективність утворення АК залишається незмінною. При цьому селективність утворення АЦ при збільшенні часу контакту поступово спадає, а для МАкр – зростає.

На рис. 2. наведено вплив часу контакту на вихід АК в присутності каталізатора типу K_2 при температурі процесу 350 °С. Як видно з рис. 2., вихід Мац, АК, АЦ, МАкр плавно зростає зі збільшенням часу контакту. Найбільше значення виходу АК спостерігається при досягненні часу контакту 8 с. і становить 6,3 %. Проаналізувавши дані рис.3.3, встановлено, що найкращим часом контакту є 8 с. при температурі 350 °С, при цьому вихід АК становить 6,3%.

Дослідження впливу часу контакту на параметри процесу одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та метанолу здійснювали при температурі 350 °С. Встановлено, що зі збільшенням

часу контакту від 4 до 16 с. сумарна селективність утворення АК та МАкр дещо збільшується, проте їх сумарний вихід при збільшенні часу контакту до 8 с. спочатку зростає, а потім плавно виходить на плато.

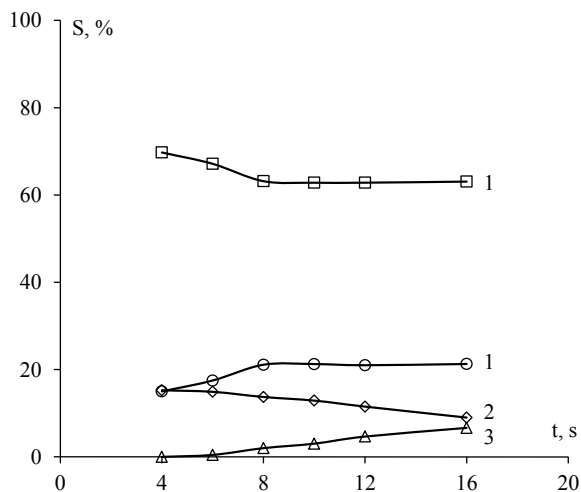


Рис. 1 – Вплив часу контакту на селективності утворення Мац (1), АК (2), АЦ(3), МАкр (4) у присутності каталізатора K_2 . Температура $350\text{ }^{\circ}\text{C}$; мольне співвідношення ОК:М = 1:1

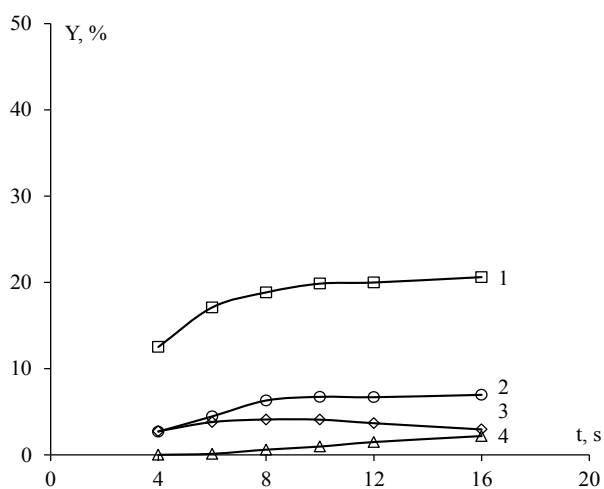


Рис. 2 – Вплив часу контакту на вихід Мац (1), АК (2), АЦ(3), МАкр (4) у присутності каталізатора K_2 . Температура $350\text{ }^{\circ}\text{C}$; мольне співвідношення ОК:М = 1:1

Таким чином, у результаті проведення експериментів встановлено, що оптимальним часом контакту з технологічної точки зору є 8 с., при цьому сумарний вихід акрилатів становить 6,9 %, а сумарна селективність їх утворення 62,7 % при конверсії ОК 29,8 %.

Для встановлення оптимальних умов процесу одержання акрилової кислоти шляхом окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом, дослідження здійснювали на оптимальному

каталізаторі типу K_2 (атомне співвідношення W:V = 2:3); температуру змінювали в межах $300 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ з інтервалом $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, а час контакту становив 8 с.

Як видно з рис. 3, значення селективності плавно зростає при збільшенні температури для АК, АЦ та МАкр, а селективність утворення Мац при рості температури зменшується. При температурі $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ селективність утворення АК, АЦ та МАкр досягають найбільшого значення і відповідно становить 56,8%, 27,6% та 6,1%. При значенні температури $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ найбільша селективність спостерігається для Мац – 95,5 %, а найменше значення селективності при тій же температурі становить близько 1% для АК, АЦ та МАкр.

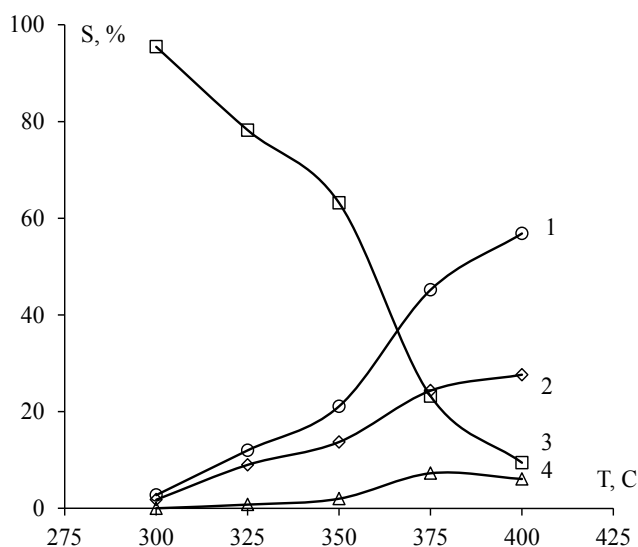


Рис. 3 – Вплив температури на селективності утворення АК (1), АЦ (2), Мац (3), МАкр (4) у присутності каталізатора K_2 . Час контакту 8 с; мольне співвідношення ОК:М = 1:1

При збільшенні температури вихід АК, АЦ та МАкр зростає (рис. 4). Найбільше значення виходу АК, АЦ та МАкр спостерігається при температурі процесу $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ і відповідно становить 28,6 %, 13,9 % та 4,8 %. Вихід Мац зростає до температури $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, проте за подальшого збільшення температури процесу до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ – зменшується. Найбільше значення виходу Мац становить 18,8 % при температурі $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, а найменше значення виходу при цій же температурі становить 0,6 % для МАкр.

Досліджено вплив співвідношення реагентів (метанол:оцтова кислота) на процес одержання акрилової кислоти шляхом окиснювальної конденсації ОК з М, дослідження здійснювали на оптимальному каталізаторі типу K_2 (температура обробки носія становить $150\text{ }^{\circ}\text{C}$); температура процесу – $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, а час контакту – 8 с. Для проведення дослідів готували зразки різного мольного співвідношення реагентів М:ОК = 1:1; 1,1:1; 1,2:1; 1,5:1; 2:1; 5:1.

Залежність селективності утворення акрилової кислоти від співвідношення реагентів зображено на рис. 5. При збільшенні співвідношення реагентів до 1:1,5 збільшується селективність утворення АК і МАкр, проте подальше збільшення вмісту метанолу в зразках від 1,5:1 до 5:1, практично не впливає на селективність утворення АК і МАкр. Для АЦ та Мац селективність їх утворення плавно зменшується до співвідношення реагентів 1:1,5, і з подальшим збільшенням практично залишається незмінною. Найбільше значення селективності утворення АК становить 24,5%, при співвідношенні реагентів М:ОК=5:1.

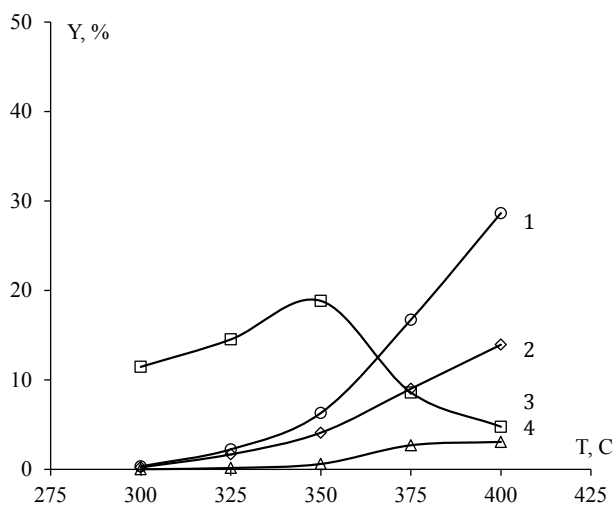


Рис. 4 – Вплив температури на виходи АК (1), АЦ (2), Мац (3), МАкр (4) у присутності каталізатора K_2 . Час контакту 8 с; мольне співвідношення ОК:М = 1:1

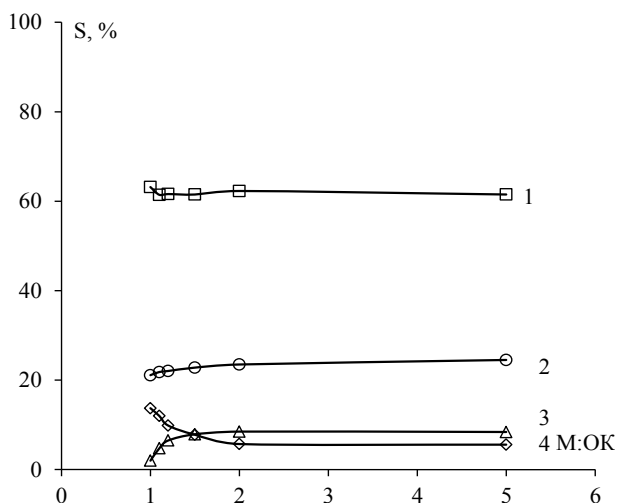


Рис. 5 – Вплив співвідношення реагентів на селективності утворення Мац(1), АК (2), МАкр (3), АЦ (4) у присутності каталізатора K_2 . Час контакту 8с; температура процесу 350 °C

Як показали дослідження, зі збільшенням співвідношення реагентів (метанол : оцтова кислота = 2:1), спостерігається зростання виходу Мац, АК та МАкр, і становить відповідно 21,3%, 8% та 2,9%. Вихід АЦ при збільшенні співвідношення реагентів зменшується, найвище значення становить 4,1% при М:ОК = 1:1, а найменше 1,9 % для М:ОК = 5:1.

На рис. 6. наведено вплив зміни співвідношення реагентів на сумарну селективність утворення АК і МАкр (1), конверсію ОК (2) та сумарний вихід АК і МАкр (3). На всьому дослідженому діапазоні сумарна селективність та вихід АК і МАкр зі збільшенням співвідношення реагентів зростає.

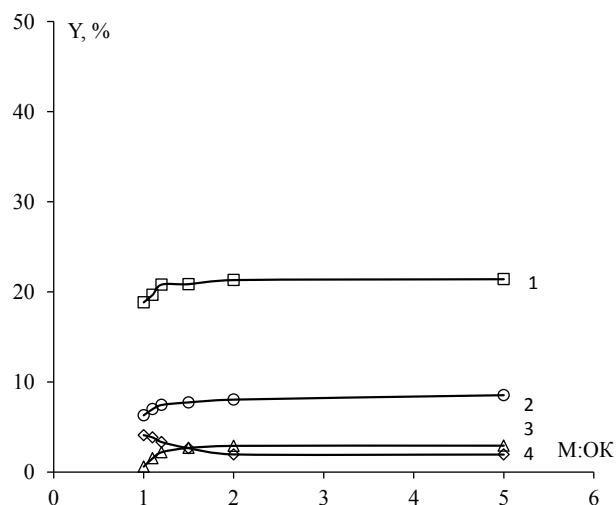


Рис. 6 – Вплив співвідношення реагентів на виходи Мац (1), АК (2), МАкр (3), АЦ (4) у присутності каталізатора K_2 . Час контакту 8 с; температура процесу 350 °C

Також визначено вплив концентрації кисню на процес одержання акрилової кислоти шляхом окиснювальної конденсації ОК з М дослідження здійснювали на каталізаторі K_2 ; температура процесу 350 °C, а час контакту становив 8 с. Для реакції брали наступні значення концентрації кисню $C(O_2)$ = 10%, 21 %, 50 %, 75 %, 100 %.

Як видно з рис.7, значення селективності плавно зростає при збільшенні концентрації кисню для АК і МАкр і становлять відповідно 42,6 і 4 % при концентрації кисню 100 %. Для АЦ та Мац селективність їх утворення зі збільшенням концентрації кисню зменшується, найбільше значення селективності спостерігається при концентрації кисню 10 % - 14,5 і 65,2 % відповідно.

Зі збільшенням концентрації кисню вихід АК плавно зростає, найбільше значення виходу АК становить 11,4 % при концентрації кисню 100 %. При цій ж концентрації кисню спостерігається зменшення виходу Мац і АЦ, а саме 12,6 і 1,7%. Найбільше значення виходів Мац і АЦ становить 21,5 і 4,8% при

концентрації кисню 10%. А вихід МАкр не суттєво змінюється в процесі збільшення концентрації кисню.

Встановлено, що при збільшенні концентрації кисню до 100% зменшує вихід АЦ, що у свою чергу веде до зростання виходів АК і МАкр.

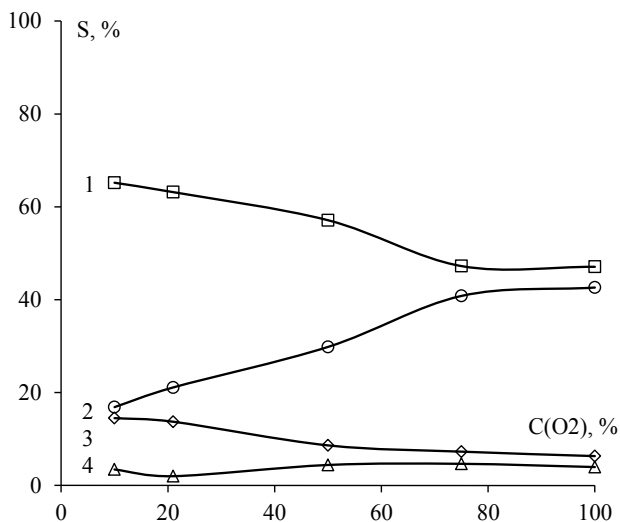


Рис. 7 – Вплив концентрації кисню на селективності утворення Мац (1), АК (2), АЦ (3), МАкр (4) у присутності каталізатора K₂. Час контакту 8 с; температура процесу 350 °C

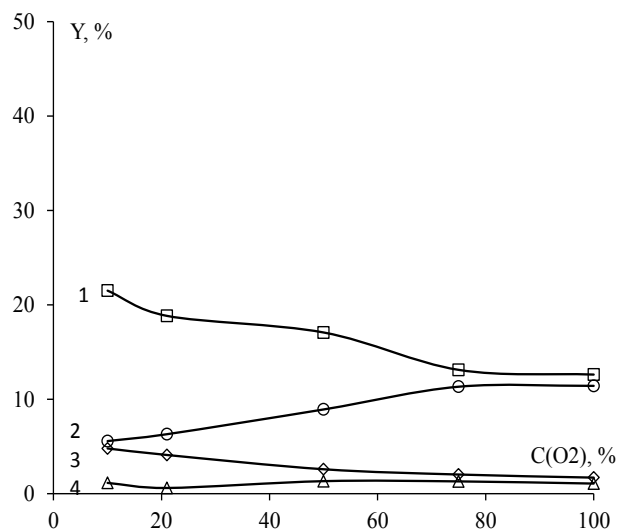


Рис. 8 – Вплив концентрації кисню на виходи Мац (1), АК (2), АЦ (3), МАкр (4) у присутності каталізатора K₂. Час контакту 8 с; температура процесу 350 °C

Порівнюючи результати, одержані на модифікованому і не модифікованому каталізаторах видно, що модифікація поруватої структури носія каталізатора дозволяє суттєво покращити його каталітичні властивості в процесі окиснювальної конденсації ОК з метанолом в АК та МАкр (рис. 7). Так, на немодифікованому каталізаторі сумарний

вихід акрилатів становить 30,4 % при сумарній селективності їх утворення 93,4 % та конверсії ОК 37,7 %. А на каталізаторі, який пройшов попередню гідротермальну обробку сумарний вихід акрилатів становить 57,1 % при сумарній селективності їх утворення 93,4 % та конверсії ОК 50 %.

Отже, модифікація нанопористої структури каталізатора шляхом гідротермальної обробки носія дозволяє суттєво підвищити ефективність одержання АК та МАкр методом окиснювальної конденсації метанолу з ОК, а отже робить значний крок на шляху до промислового впровадження цього перспективного методу одержання акрилатних мономерів.

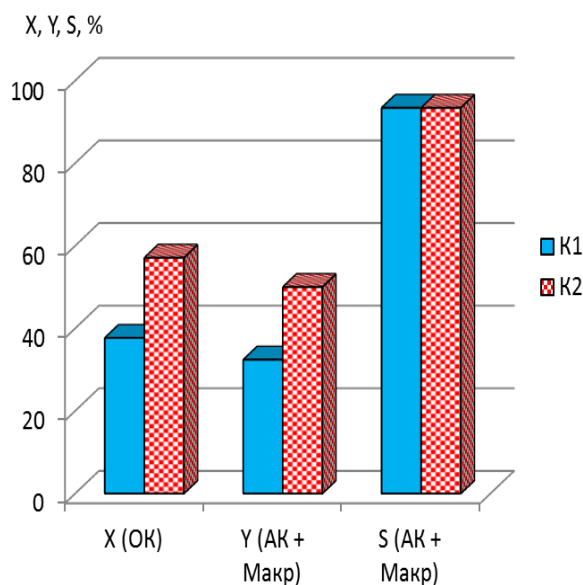


Рис. 7 – Порівняння каталітичної активності в оптимальних умовах на обробленому та необробленому носії в процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою

Висновки

Здійснено гідротермальну обробку силікагелю марки КСКГ, з якого приготовано каталітичну систему $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--WO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ з атомним співвідношенням оксидів металів В:Р(В:V) = 3:1:0.3, та (W:V) = 2:3.

Випробувано каталізатор у процесі утворення акрилової кислоти та метилакрилату методом окиснювальної конденсації метанолу з ОК. Встановлено оптимальні умови синтезу та їх вплив на основні технологічні параметри (селективність за акрилатами та конверсію сировини). Оптимальними умовами виробництва акрилової кислоти на досліджуваному каталізаторі є наступні: температура – 400 °C, суміш реагентів $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1,2 : 1$, концентрація кисню в потоці окисника 100 % та час контакту – 8 секунд. Так, на каталізаторі, який пройшов попередню гідротермальну обробку сумарний вихід акрилатів становить 57,1 % при

сумарній селективності їх утворення 93,4 % та конверсії ОК 50 %.

Отже, модифікація нанопористої структури каталізатора шляхом гідротермальної обробки носія дозволяє суттєво підвищити ефективність одержання АК та МАкр методом окиснювальної конденсації метанолу з ОК, а отже робить значний крок на шляху до промислового впровадження цього перспективного методу одержання акрилатних мономерів.

Список літератури

1. **Tu, X.** Controlled silylation of MoVTeNb mixed oxide catalyst for the selective oxidation of propane to acrylic acid / **X. Tu, M. Niwa, A. Arano, Y. Kimata, E. Okazaki, S. Nomura** // *Applied Catalysis A, General*. – 2018. – 549. – P. 152-160. – doi:10.1016/j.apcata.2017.09.013.
2. **Chu, H. S.** Direct fermentation route for the production of acrylic acid / **H. S. Chu, J.-H. Ahn, J. Yun, I. S. Choi, T.-W. Nam, K. M. Cho** // *Metabolic Engineering*. – 2015. – 32. – P. 23-29. – doi:10.1016/j.ymben.2015.08.005.
3. **Sun, P.** NaY Zeolites Catalyze Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid / **P. Sun, D. Yu, Z. Tang, H. Li, H. Huang** // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – 49 (19). – P. 9082–9087. – doi: 10.1021/ie101093x.
4. **Maitz, M. F.** Applications of synthetic polymers in clinical medicine / **M. F. Maitz** // *Biosurface and Biotribology*. – 2015. – 1(3). – P. 161-176. – doi:10.1016/j.bsbt.2015.08.002.
5. **Cheng, D.** Preparation of low cost superabsorbent hydrogel by urea and acrylic acid / **D. Cheng, Y. Liu, G. Yang, G. Hao, Y. Wang, A. Zhang** // *Materials Letters*. – 2017. – 204. – P. 16-18. – doi: 10.1016/j.matlet.2017.05.136.
6. **Wang, Su.** Preparation and rheological properties of starch-g-poly(butyl acrylate) catalyzed by horseradish peroxidase / **Su Wang, Jin Xu, Qiang Wang, Xuerong Fana, Yuanyuan Yu, Ping Wang, Ying Zhang, Jiugang Yuan, Artur Cavaco-Paulo** // *Process Biochemistry*. – 2017. – 59. – P. 104-110. – doi: 10.1016/j.procbio.2017.01.014.
7. **Zhang, J.** Modeling and simulation of a bio-inspired symmetrical jumping robot / **J. Zhang, X. Feng, Y. Zhao, W. Ji, C.T. Au** // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2014. – 20. – P. 1353. – doi: 10.5772/60579.
8. **Жизневський, В. М.** Одержання акрилатних мономерів газозфазно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі / **В. М. Жизневський, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, С. В. Шибанов** // *Доповіді НАН України*, 2010. – №10. – С. 114–118.
9. **Mamoru, Ai.** Reaction of acetic acid with methanol over vanadium-titanium binary phosphate catalysts in the presence of oxygen / **Mamoru Ai** // *Applied Catalysis*. – 1990. – 59(1). – P. 227-235. – doi: 10.1016/S0166-9834(00)82200-9.

10. **Небесний, Р. В.** Одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти в присутності складних оксидних каталізаторів / **Р. В. Небесний, З. Г. Піх, І. І. Шпирка, В. В. Івасів, Ю. В. Небесна, У. В. Фуч** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 62 (1171). – С. 125 - 130.

Bibliography (transliterated)

1. **Tu, X., Niwa, M., Arano, A., Kimata, Y., Okazaki, E., Nomura, S.** Controlled silylation of MoVTeNb mixed oxide catalyst for the selective oxidation of propane to acrylic acid. *Applied Catalysis A, General*, 2018, **549**, 152-160, doi:10.1016/j.apcata.2017.09.013.
2. **Chu, H. S., Ahn, J.-H., Yun, J., Choi, I. S., Nam, T.-W., Cho, K. M.** Direct fermentation route for the production of acrylic acid. *Metabolic Engineering*, 2015, **32**, 23-29, doi:10.1016/j.ymben.2015.08.005.
3. **Sun, P., Yu, D., Tang, Z., Li, H., Huang, H.** NaY Zeolites Catalyze Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49** (19), 9082–9087, doi: 10.1021/ie101093x.
4. **Maitz, M. F.** Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *Biosurface and Biotribology*, 2015, **1**(3), 161-176, doi: 10.1016/j.bsbt.2015.08.002.
5. **Cheng, D., Liu, Y., Yang, G., Hao, G., Wang, Y., Zhang, A.** Preparation of low cost superabsorbent hydrogel by urea and acrylic acid. *Materials Letters*, 2017, **204**, 16-18, doi: 10.1016/j.matlet.2017.05.136.
6. **Wang, Su, Xu, Jin, Wang, Qiang, Fana, Xuerong, Yu, Yuanyuan, Wang, Ping, Zhang, Ying, Yuan, Jiugang, Cavaco-Paulo, Artur.** Preparation and rheological properties of starch-g-poly(butyl acrylate) catalyzed by horseradish peroxidase. *Process Biochemistry*, 2017, **59**, 104-110, doi: 10.1016/j.procbio.2017.01.014.
7. **Zhang, J., Feng, X., Zhao, Y., Ji, W., Au, C.T.** Modeling and simulation of a bio-inspired symmetrical jumping robot. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, **20**, 1353, doi: 10.5772/60579.
8. **Giznevskiy, V. M., Nebesnyi, R. V., Ivasiv V. V., Shibanov, S. V.** Odergannya akrilatnih monomeriv gazofazno-katalitichnoyu condensacieyu karbonilnih spoluk v gazoviy fazi. *Dopovidi NANU*, 2010, **10**, 114–118.
9. **Mamoru, Ai.** Reaction of acetic acid with methanol over vanadium-titanium binary phosphate catalysts in the presence of oxygen. *Applied Catalysis*, 1990, **59**(1), 227-235, doi: 10.1016/S0166-9834(00)82200-9.
10. **Nebesnyi, R. V., Shpyrka, I. I., Ivasiv, V. V., Nebesna, Y. V., Fuch, U. V.** Acrylic acid obtaining from methanol and acetic acid in the presence of complex oxide catalysts. *Bulletin of NTU "KhPI". Series : System analysis, control and information technology*. – Kharkiv : NTU "KhPI", 2015, **62**(1171), 125–130.

Відомості про авторів (About Authors)

Шпирка Ірина Іванівна – аспірант кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»; м. Львів, Україна; e-mail: iryna.i.shpyrka@lpnu.ua.

Iryna Shpyrka – PhD student of Department of Technology of organic products, Lviv Polytechnic National University; Lviv, Ukraine; e-mail: iryna.i.shpyrka@lpnu.ua.

Небесний Роман Володимирович – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», провідний науковий співробітник кафедри технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua.

Roman Nebesnyi – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Lviv Polytechnic National University, Leading Researcher, Department of Technology of organic products; Lviv, Ukraine; e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua.

Піх Зорян Григорович – доктор хімічних наук, професор, Національний університет «Львівська політехніка», завідувач кафедри технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; e-mail: pikh@lp.edu.ua.

Zorian Pikh – Doctor of Chemical Sciences (D.Sc.), Professor, Lviv Polytechnic National University, Head of Department of Technology of organic products; Lviv, Ukraine; e-mail: pikh@lp.edu.ua.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Шпирка, І. І. Сумісне одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / **І. І. Шпирка, Р. В. Небесний, З. Г. Піх** // *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2018. – № 16 (1292). – С. 191-197. – doi:10.20998/2413-4295.2018.16.28.

Please cite this article as:

Shpyrka, I. I., Nebesnyi, R. V., Pikh, Z. G. Compatible obtaining acrylic acid and methyl acrylate oxidative condensation of methanol to acetic acid. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2018, **16** (1292), 191-197, doi:10.20998/2413-4295.2018.16.28.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Шпирка, И. И. Совместное получение акриловой кислоты и метилакрилата окислительной конденсацией метанола с уксусной кислотой / **И. И. Шпирка, Р. В. Небесный, З. Г. Пих** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2018. – № 16(1292). – С. 191-197. – doi:10.20998/2413-4295.2018.16.28.

АННОТАЦИЯ Исследован процесс окислительной конденсации метанола с уксусной кислотой в газовой фазе на катализаторе $\text{SiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, модифицированном гидротермальным методом. Установлены главные различия между модифицированным и обычным катализатором (с аналогичным количественным и качественным составом), которые базируются на основных технологических параметрах - селективности и выхода за акрилатами, а также конверсии исходных веществ. Установлены оптимальные условия осуществления процесса окислительной конденсации уксусной кислоты с метанолом.

Ключевые слова: акриловая кислота; уксусная кислота; метанол; гетерогенный катализ; окислительная конденсация.

Поступила (received) 27.04.2018